

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Ji-Hoon LEE, et al.

Art Unit:

Serial No.

Examiner:

Filed: January 2, 2004

Confirmation No.

For: DIPHENYL ANTHRACENE DERIVATIVES AND
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE
EMPLOYING THE SAME

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

APPLICATION NO. 2003-0000049 - filed 02 January 2003 – Republic of KOREA

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application.

Respectfully submitted,

Date: January 2, 2004



Eugene M. Lee, Reg. No. 32,039
Richard A. Sterba, Reg. No. 43,162

LEE & STERBA, P.C.
1101 WILSON BOULEVARD, SUITE 2000
ARLINGTON, VA 22209
703.525.0978 TEL
703.525.4265 FAX

DEPOSIT ACCOUNT CHARGE AUTHORIZATION

If fee payment is enclosed, this amount is believed to be correct. However, the Director is hereby authorized to charge any deficiency or credit any overpayment to Deposit Account No. 50-1645.

Any additional fee(s) necessary to effect the proper and timely filing of the above-paper may also be charged to Deposit Account No. 50-1645.



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0000049
Application Number PATENT-2003-0000049

출원년월일 : 2003년 01월 02일
Date of Application JAN 02, 2003

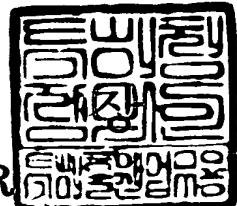
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003년 01월 15일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2003.01.02
【국제특허분류】	C09K
【국제특허분류】	H05B
【발명의 명칭】	디페닐안트라센 유도체 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자
【발명의 영문명칭】	Diphenyl anthracene derivatives and organoelectroluminescent device employing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이지훈
【성명의 영문표기】	LEE, Ji Hun
【주민등록번호】	670908-1110210
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 101동 707호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이수형
【성명의 영문표기】	LEE, Soo Hyoung
【주민등록번호】	660627-1483013

【우편번호】 442-739
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공1단지아파트
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 손준모
【성명의 영문표기】 SON, Jhun Mo
【주민등록번호】 680415-1000512
【우편번호】 449-912
【주소】 경기도 용인시 구성면 마북리 연원마을 벽산아파트 116동
【국적】 302호
【취지】 KR
 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
 리인 이영
 필 (인) 대리인
 이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 30 면 30,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 59,000 원
【첨부서류】
 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 디페닐안트라센 단위를 중심구조로 하고 상기 디페닐안트라센 단위의 폐닐에 알콕시기와 치환 또는 비치환된 아미노기가 도입된 구조를 갖는 청색 발광 화합물과, 이를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 청색 발광 화합물은 열적 안정성과 결정 안정성이 우수하고 정제하기 쉬우며 가용성 용매를 이용하여 박막을 형성하기가 용이하다. 그리고 상기 청색 발광 화합물을 이용하면 휘도, 구동전압 및 발광 효율 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

【대표도】

도 9

【색인어】

디페닐안트라센, 청색 발광 화합물, 유기 전계 발광 소자

【명세서】

【발명의 명칭】

디페닐안트라센 유도체 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자{Diphenyl anthracene derivatives and organoelectroluminescent device employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1a은 본 발명의 합성예 1에 따라 합성된 화학식 1a로 표시되는 화합물의 합성과정을 도시한 개략도이고,

도 1b는 본 발명의 합성예 2에 따라 합성된 화학식 1b로 표시되는 화합물의 합성과정을 도시한 개략도이고,

도 2a-f는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기 전계 발광 소자의 적층구조를 개략적으로 나타낸 도면들이고,

도 3는 본 발명의 합성예 1에 따라 합성된 화학식 1a로 표시되는 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이고,

도 4는 본 발명의 합성예 2에 따라 합성된 화학식 1b로 표시되는 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이고,

도 5는 본 발명의 합성예 2에 따라 합성된 화학식 1b로 표시되는 화합물의 UV-VIS, PL(Photoluminescent) 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 합성예 2에 따라 합성된 화학식 1b로 표시되는 화합물과 α -NPB의 열중량분석(Thermogravimetric analysis: TGA) 그래프이고,

도 7a는 본 발명의 합성예 2에 따라 합성된 화학식 1b로 표시되는 화합물의 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter: DSC) 그래프이고,

도 7b는 α -NPB의 DSC 그래프이고,

도 8은 본 발명의 합성예 2에 따라 합성된 화학식 1b로 표시되는 화합물과 PC8F [poly(9,9-dioctylfluorene)] 블랜드의 PL 스펙트럼이고,

도 9는 본 발명의 실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 개략적인 구조를 나타낸 도면이고,

도 10은 본 발명의 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제작된 전계 발광 소자들을 이용하여 측정된 전압에 대한 전류밀도 그래프이고,

도 11은 본 발명의 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제작된 전계발광 소자들을 이용하여 측정된 전압에 대한 휘도 그래프이고,

도 12은 본 발명의 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제작된 전계 발광 소자들을 이용하여 측정된 전압에 대한 효율 그래프이다

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 제1전극 11... 홀 주입층

12... 발광층 13... 홀 억제층

14... 제2전극 15... 전자 수송층

16... 홀 수송층

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<20> 본 발명은 디페닐안트라센 유도체 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 청색 발광 화합물인 디페닐 안트라센 유도체와, 이를 이용하여 효율, 구동전압 및 휘도 특성이 개선된 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

<21> 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량, 부품이 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있고 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 그리고 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자 기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

<22> 유기 전계 발광 소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자 유기 EL 소자와 고분자 EL 소자로 구분할 수 있다.

<23> 저분자 유기 EL 소자는 발광 재료를 합성하기가 간단하고 고순도로 정제하기 용이하고 삼원색의 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나, 진공증착법을 사용하여 유기막을 형성하므로 스피드 코팅, 잉크젯 프린팅과 같은 방법을 사용하는 대면적화 공정에 적용하기가 어렵고 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 및 색순도의 향상 등의 미해결 과제가 남아 있다.

<24> 저분자 유기 EL 소자는 고효율 및 고휘도의 발광 특성을 얻기 위해서는 홀주입층, 정공수송층, 전자수송층, 홀억제층 등과 같은 다층 구조를 이용해야만 한다. 그런데 상기 홀주입층, 정공수송층, 전자수송층, 홀억제층 등과 같은 유기막은 소자 작동시에 열적 및 전기적으로 안정해야 한다. 그 이유는 전압을 인가한 경우 소자에서 발생된 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성(morphological stability)이 낮아 재배열 현상이 일어나고 결국 결정화가 국부적으로 발생되어 발광 효율이 저하됨으로써 결국 소자의 수명이 단축된다.

<25> 한편, 고분자 유기 EL 소자는 π -공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)에 전기를 가했을 때 발광한다는 사실이 보고된 이래, 활발한 연구가 진행되고 있다. π -공액 고분자는 단일 결합(또는 시그마 결합)과 이중 결합(혹은 π 결합)이 교대로 있는 화학구조를 갖고 있어 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π 전자를 갖고 있다. 이러한 반도체적인 성질로 인하여 π -공액 고분자를 전계 발광 소자의 발광층에 적용하는 경우 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)간의 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있고, 스픬 코팅 혹은 프린팅 방법으로 박막을 간단하게 형성할 수 있어 제조 공정이 간단하고 적은 비용으로 대면적화가 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 고분자 EL 소자는 저분자 EL 소자에 비해 발광 효율이 낮고, 발광 고분자의 열화에 기인하여 소자의 수명 특성이 저하되는 문제가 발생한다. 이는 고분자 물질의 특성상 합성하는 과정에서 분자 사슬 내에 열화를 촉진하는 결함들이 존재하게 되고 불순물 정제가 어려워 고순도 물질을 얻기가 어렵기 때문이다. 따라서 상술한

고분자와 저분자의 장점을 수용하면서 단점을 보완할 수 있는 새로운 재료의 개발이 시급하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

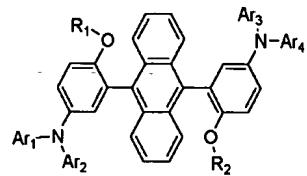
<26> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 기존에 알려진 저분자와 고분자의 단점을 보완하고 이들의 장점을 도입하여 분자결함이 없고, 열적 안정성과 결정 안정성이 우수하고 정제하기 쉬우며 가용성 용매를 이용하여 박막을 형성하기가 용이한 디페닐 안트라센 유도체를 제공하는 것이다.

<27> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 디페닐안트라센 유도체를 채용함으로써 휘도, 구동전압 및 발광 효율 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<28> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 디페닐안트라센 유도체를 제공한다.

【화학식 1】



<30> 상기식중, R₁ 과 R₂는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원

자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-Si(R)(R')(R'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<31> Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-Si(R)(R')(R'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<32> 상기 Ar_1 과 Ar_2 , Ar_3 와 Ar_4 는 서로 연결될 수 있고,

<33> R , R' 및 R'' 은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<34> 본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

<35> 상기 유기막이 상술한 디페닐안트라센 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

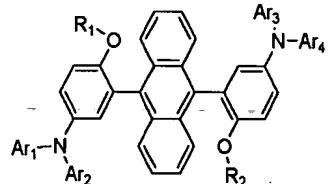
<36> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

<37> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 디페닐안트라센 유도체는 청색 발광 특성을 가진 9,10-디페닐안트라센 단위를 중심 분자 구조로 하고 상기 디페닐안트라센 단위의 페닐의

2번 및 5번 탄소 위치에 알콕시기와 치환된 또는 비치환된 아미노기가 각각 도입된 구조를 갖고 있다. 이러한 구조적 특징으로 말미암아, 화학식 1의 디페닐안트라센 유도체는 저분자/고분자 재료의 단점을 보완하고 이들의 장점을 도입하여 즉, 분자 결함이 없으며, 정제하기 쉽고, 또한 분자량이 수천 정도로 적음에도 불구하고 가용성 용매를 이용하여 다양한 두께의 박막을 쉽게 형성할 수 있다. 화학식 1의 화합물은 특히 알콕시기가 치환된 디페닐안트라센 구조의 트위스트 구조(twist structure)를 가지고 있어서 HOMO와 LUMO간의 밴드갭(band gap)이 넓어서 보다 유리하다. 또한 홀 수송 능력이 뛰어난 치환된 또는 비치환된 아미노기를 알콕시기의 파라(para)-위치에 도입함으로써 전하 수송 능력을 향상시킨다. 따라서, 화학식 1의 디페닐 안트라센 유도체 단독으로 또는 통상적인 도편트와 병용하여 발광 재료로 이용하면 휘도 및 구동전압 특성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다. 화학식 1로 표시되는 디페닐안트라센 유도체는 발광 층 형성 재료 이외에 홀 주입층 또는 홀 수송층 형성재료로도 이용가능하다.

<38> <화학식 1>

<39>



<40> 상기식중, R₁ 과 R₂는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, -Si(R)(R')(R''), 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시

기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

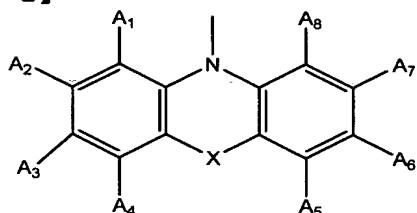
<41> Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-Si(R)(R')(R'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<42> 상기 Ar_1 과 Ar_2 , Ar_3 와 Ar_4 는 서로 연결될 수 있고,

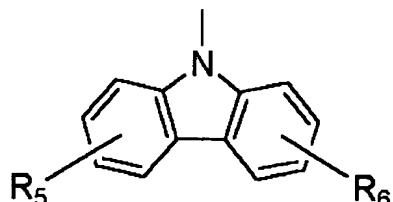
<43> R , R' 및 R'' 은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<44> 상기 화학식 1의 $-N(Ar_1)(Ar_2)$ 또는 $-N(Ar_3)(Ar_4)$ 는 서로 독립적으로 화학식 2 또는 3으로 표시되는 그룹인 것이 바람직하며, 특히 화학식 3으로 표시되는 카바졸 유도체 그룹인 것이 보다 바람직하다.

<45> 【화학식 2】



<46> 【화학식 3】



<47> 상기식중, X는 $-(\text{CH}_2)_n-$ 여기서 n은 0~2의 정수이고, $-\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$ 또는 $-\text{Si}(\text{R}_3)(\text{R}_4)-\text{O}-$ 이고,

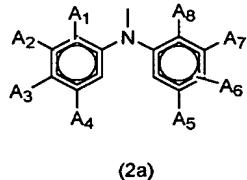
<48> $\text{A}_1, \text{A}_2, \text{A}_3, \text{A}_4, \text{A}_5, \text{A}_6, \text{A}_7, \text{A}_8, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 및 R_6 은 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-\text{Si}(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-\text{N}(\text{R})(\text{R}')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<49> 상기 A_1 과 A_2 , A_2 와 A_3 , A_3 과 A_4 , A_5 와 A_6 , A_6 과 A_7 , A_7 과 A_8 은 서로 연결될 수 있고,

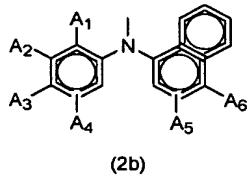
<50> 상기 R, R' 및 R'' 은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<51> 상기 화학식 2로 표시되는 그룹의 구체적인 예로는 그룹 (2a)-(2h)가 있다.

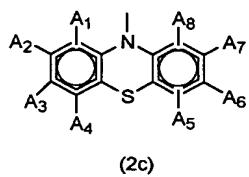
<52>



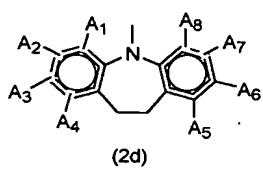
(2a)



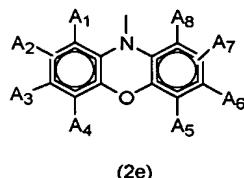
(2b)



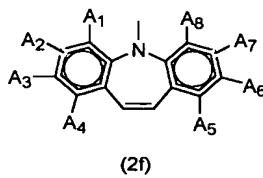
(2c)



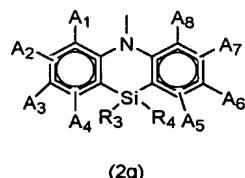
(2d)



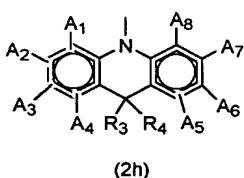
(2e)



(2f)



(2g)

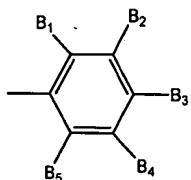


(2h)

<53> 상기식중, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, R₃ 및 R₄는 상술한 바와 같다.

<54> 상기 화학식 3에서, R₅ 및 R₆은 하기 화학식 4로 표시되는 그룹인 것이 바람직하다.

<55> 【화학식 4】



<56> 상기식중, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지

형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자,

탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, -Si(R)(R')(R''), 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1

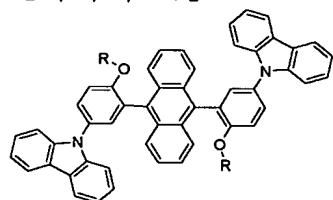
~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, -N(R)(R')중에서

선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

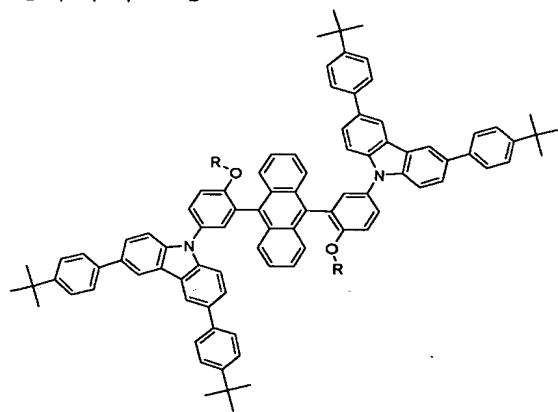
<57> R, R' 및 R"은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<58> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 비페닐 유도체는 특히 화학식 1a, 1b 또는 1c로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

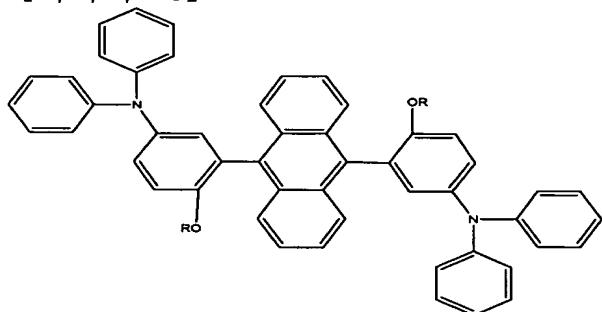
<59> 【화학식 1a】



<60> 【화학식 1b】



<61> 【화학식 1c】



<62> 상기식중, R은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

<63> 상술한 화학식 1로 표시되는 디페닐안트라센 유도체를 채용한 유기 전계 발광 소자와, 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

<64> 도 2a-f는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기 EL 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

<65> 도 2a를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 화학식 1의 디페닐안트라센 유도체를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

<66> 도 2b를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 화학식 1의 디페닐안트라센 유도체를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에 홀억제층(HBL)(13)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

<67> 도 2c의 유기 EL 소자는 제1전극(10)과 발광층(12) 사이에 홀 주입층(HIL)(11)이 형성된다.

<68> 도 2d의 유기 EL 소자는 발광층(12) 상부에 형성된 홀억제층(HBL)(13) 대신에 전자 수송층(ETL)(15)이 형성된 것을 제외하고는, 도 2c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.

<69> 도 2e의 유기 EL 소자는 화학식 1의 디페닐안트라센 유도체를 함유하는 발광층(12) 상부에 형성된 홀억제층(HBL)(13) 대신에 홀 억제층(HBL)(13)과 전자 수송층(15)이 순차적으로 적층된 2층막을 사용하는 것을 제외하고는, 도 2c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다. 경우에 따라서는 도 2e의 유기 EL 소자에서 전자수송층(15)과 제2전극(14)사이에는 전자주입층이 더 형성되기도 한다.

<70> 도 2f의 유기 EL 소자는 홀 주입층(11)과 발광층(12) 사이에 홀 수송막(16)을 더 형성한 것을 제외하고는, 도 2e의 유기 EL 소자와 동일한 구조를 갖고 있다. 이 때 홀 수송막(16)은 홀 주입층(11)으로부터 발광층(12)으로의 불순물 침투를 억제해주는 역할을 한다.

<71> 상술한 적층 구조를 갖는 유기 EL 소자는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며 그 제작방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.

<72> 이하, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 유기 EL 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.

<73> 먼저, 기판(미도시) 상부에 패터닝된 제1전극(10)을 형성한다. 여기에서 상기 기판은 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 상기 기판의 구체적인 예로는 유리기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판, 폴리카보네이트 기판, 폴리이미드 기판 등이 있다. 그리고 상기 기판의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하다.

<74> 상기 제1전극(10)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않는다. 만약 제1전극가 캐소드(cathode)인 경우에는 캐소드는 홀 주입이 용이한 전도성 금속 또는 그 산화물로 이루어지며, 구체적인 예로서, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir) 등을 사용한다.

<75> 상기 제1전극(10)이 형성된 기판을 세정한 다음, UV/ 오존 처리를 실시한다. 이 때 세정방법으로는 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 이용한다.

<76> 세정된 기판의 제1전극(10) 상부에 홀 주입층(11)을 선택적으로 형성한다. 이와 같이 이 홀 주입층(11)을 형성하면, 제1전극(10)과 발광층(12)의 접촉저항을 감소시키는 동시에, 발광층(12)에 대한 제1전극(10)의 홀 수송능력이 향상되어 소자의 구동전압과 수명 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 홀 주입층(11) 형성재료는, 통상적으로 사용되는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 PEDOT{poly(3,4-ethylenedioxythiophene)}/PSS(polystyrene parasulfonate), 스타버스트계 물질, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체, m-MTDA(4,4',4"-tris[N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino]triphenylamine) 등을 들 수 있다. 이러한 물질을 이용하여 제1전극(10) 상부에 스판코팅한 다음, 이를 건조하여 홀 주입층(11)을 형성한다. 여기에서 홀 주입층(11)의 두께는 300-2000Å이고, 보다 바람직하게는 500-1100Å이다. 만약 홀 주입층(11)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 홀 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250°C인 것이 바람직하다.

<77> 상기 홀 주입층(11) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스피코팅법 등을 이용하여 코팅 및 건조하여 발광층(12)를 형성한다. 여기에서 상기 발광층 형성용 조성물은 발광재료인 화학식 1의 디페닐안트라센 유도체 0.5 내지 5 중량%와 용매 99.5 내지 95 중량%로 이루어진다. 상기 용매는 발광 재료를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠 등을 사용한다.

<78> 경우에 따라서는 상기 발광층 형성용 조성물을 제 3의 발광층 형성 재료와 혼합하여 발광층으로 사용할 수 있다. 이 때 제3의 발광층 형성 재료의 함량은 가변적이지만, 화학식 1의 디페닐안트라센 유도체 0.1 내지 99.9 중량%에 대하여 제 3의 발광층 형성 재료 99.9 내지 0.1 중량%인 것이 바람직하다.

<79> 상기 제 3의 발광층 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않으나 폴리아릴렌(Polyarylenes) 또는 폴리(p-페닐렌 비닐렌){Poly(p-phenylene vinylene)} 등이 가능하며, 구체적인 예로서, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌)(PC8F), Poly(p-phenylene)s, MEHPPV(2-Methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene)을 들 수 있다.

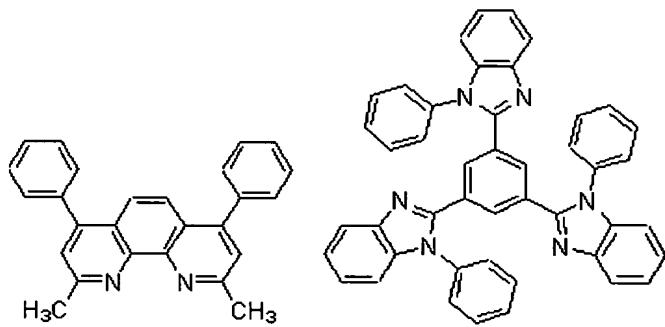
<80> 상기 발광층(12)의 막두께는 발광층 형성용 조성물의 농도와 스피코팅시 스피드를 조절함으로써 100-1000Å 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500-1000Å이다. 만약 발광층(12)의 두께가 100Å 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 1000Å를 초과하는 경우에는 구동전압이 상승되어 바람직하지 못하다.

<81> 상기 홀 주입층(11)과 발광층(12) 사이에는 홀 수송층(16)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 홀 수송막 형성 재료는 홀 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 PEDOT, 폴리아닐린, 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 홀 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다.

<82> 상기 발광층(12) 상부에는 증착 또는 스피코팅 방법을 이용하여 홀 억제층(13) 및/또는 전자수송층(15)을 형성한다. 여기에서 홀 억제층(13)은 발광물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층(15)으로 이동되는 것을 막아주거나 홀이 전자수송층(15)으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다.

<83> 상기 홀억제층(13)의 형성재료로는 TAZ(3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1, 2, 4-triazole), BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), LiF, MgF₂, 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사, BCP), 이미다졸계 화합물, 트리아졸(triazoles)계 화합물, 옥사디아졸(oxadiazoles)계 화합물(예: PBD), 알루미늄 착물(aluminum complex)(UDC사) 하기 구조식의 BA1q, (Aluminum(III) bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylpheolate) 등을 사용한다.

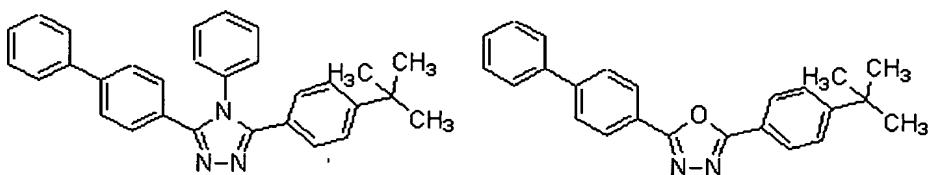
<84>



<85> 페난트롤린 함유 유기 화합물

이미다졸 함유 유기 화합물

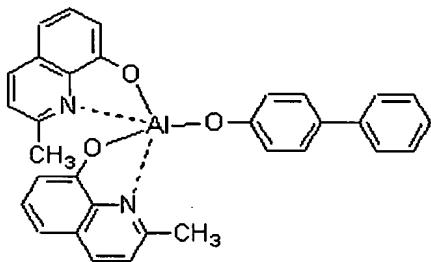
<86>



<87> 트리아졸 함유 유기 화합물

옥사디아졸 함유 화합물

<88>



<89> BA1q

<90> 상기 전자수송층(ETL)(15)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계

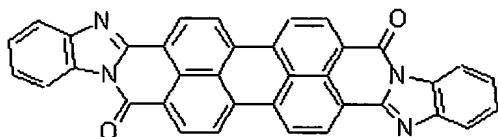
화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물,

티아다아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylen)계 화합물, 알루미늄 착물(예:

Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium), BA1q, SA1q,

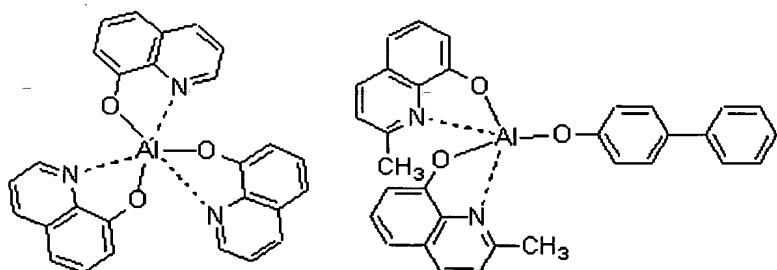
Almq3), 갈륨 착물(예: Gaq'20Piv, Gaq'20Ac, 2(Gaq'2))을 사용한다.

<91>



<92> 페릴렌계 화합물

<93>

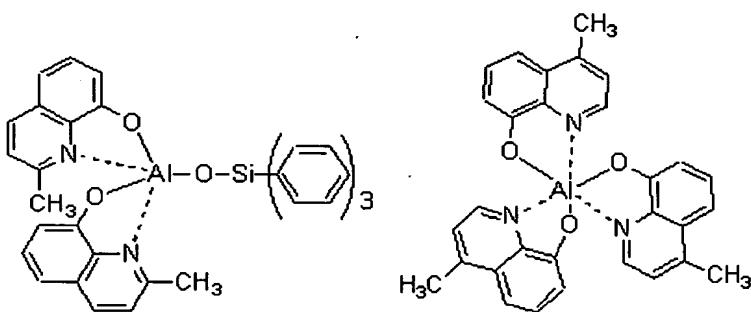


<94>

Alq3

BA1q

<95>

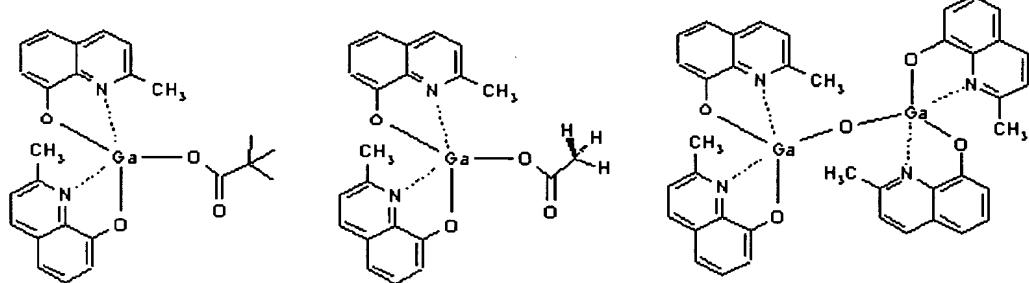


<96>

SA1q

Almq3

<97>



<98>

Gaq'20Piv

Gaq'20Ac,

2(Gaq'2)

<99>

상기 홀 억제층(13)의 두께는 100 내지 1000 Å이고, 상기 전자 수송층의 두께는 100 내지 1000 Å인 것이 바람직하다. 만약 상기 홀 억제층의 두께와 전자 수송층의 두께를 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전자수송능력이나 홀 억제능력면에서 바람직하지 못하다.

<100>

이어서, 상기 결과물에 제2전극(14)을 형성하고, 상기 결과물을 봉지하여 유기 EL 소자를 완성한다.

<101>

상기 제2전극(14)의 형성재료는 특별하게 제한되지는 않고, 일 함수가 작은 금속 즉, Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 제2전극(14)의 두께는 50 내지 3000 Å인 것이 바람직하다.

<102> 본 발명에 따른 화학식 1의 디페닐안트라센 유도체는 상기 유기 전계 발광 소자 제작시 발광층 형성 재료로 사용되고 있지만, 그 특성상 홀 주입층 또는 홀 수송층 형성재료로도 이용가능하다.

<103> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<104> 도 1a는 화학식 1a로 표시되는 화합물의 제조방법을 개략적으로 도시하였다. 하기에서 이를 보다 상세하게 설명한다.

<105> 합성 예 1: 화학식 1a로 표시되는 화합물(R은 옥틸)

<106> 1) 화합물 (1)의 제조

<107> 2-브로모페놀 50g(290 mmol)을 아세톤(500mL)에 용해시키고 여기에 K_2CO_3 48.4g(350 mmol)을 첨가하였다. 상기 혼합물에 1-브로모옥탄 73.3g(380 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다.

<108> 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 물과 클로로포름의 혼합용매(물:CHCl₃=2:1 부피비)를 이용하여 추출하여 K_2CO_3 을 제거하였다. 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조하여 농축시킨 후, n-헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켰다. 통과된 용출액으로부터 반응하지 않고 남아있는 1-브로모옥탄을 감압증류 과정을 통해 제거하여 화학식 1a로 표시되는 화합물 80g(수율:96%)을 수득하였다. 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물(R은 옥틸)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

<109> 2) 화합물 (2)의 제조

<110> 화합물 (1) 38g(130 mmol)을 무수 THF(150 mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 약 -75°C로 냉각한 후, 여기에 n-부틸리튬 100mL(1.2 eq)을 서서히 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로포록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 32.9g(1.3 eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다.

<111> 반응이 완결된 후, 물과 에틸아세테이트의 혼합용매(물:에틸아세테이트=2:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, 감압증류에 의해 미반응 2-이소프로포록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 제거하여 화합물 (2)를 수득하였다. 화합물 (2)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

<112> 3) 화합물 (3)의 제조

<113> 500 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물(2) 33g(2.3 eq), 9,10-디브로모안트라센(9,10-dibromoanthracene) 17g(0.05 mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(pph₃)₄) 0.87g(1.5 mol% vs. 9,10-디브로모안트라센) 및 2M 탄산나트륨(Na₂CO₃) 수용액 150 mL을 넣고, 무수 톨루엔(anhydrous toluene) 100mL을 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 100°C에서 36시간 동안 반응시켰다.

<114> 반응이 완결된 후, 물과 에틸아세테이트의 혼합용매(물:에틸아세테이트=2:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄으로 건조시켰다. 건조된 유기층에 활성탄(activated carbon)을 첨가하고 2시간 동안 교반하여 색깔을 제거한 후, 여과하고 농축하였다. 그 농축액을 아세톤과 메탄올의 혼합용매(아세톤:메탄올=1:1 부피비)를

사용하여 재결정시켜 화합물 (3) 24g(수율: 84%)을 수득하였다. 화합물 (3)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

<115> 4) 화합물 (4)의 제조

<116> 250 mL 등근바닥 플라스크 내에서 클로로포름 100 mL에 화합물(3) 5g(8.5 mmol)을 가한 후, 0°C를 유지하면서 브롬 2.8g(2.1 eq)을 천천히 첨가하면서 교반하였다. 상기 반응 혼합물로부터 화합물 (3)이 사라지는 것을 TLC로 확인한 후, 브롬 첨가를 중지하고, 30분간 교반한 후 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬화 반응을 중지(quenching)시켰다.

<117> 상기 반응 혼합물을 물로 세정한 후, MgSO₄으로 건조하여 농축시켰다. 상기 농축액을 메탄올에 가하여 화합물 (4) 4.8g(75%)을 수득하였다.

<118> ¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.63-1.44(m, 30H, 2-(CH₂)₆CH₃), 3.81(t, 4H, 2-OCH₂-), 6.96-7.75(m, 14H, Aromatic Protons)

<119> 5) 화학식 1a로 표시되는 화합물의 제조

<120> 질소 가스 분위기하에서, 250 mL의 등근바닥 플라스크에 화합물 (4) 4g (5.37 mmol), 9-H-Carbazole 1.98g(11.82 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.197g(2.15x10⁻⁴ mol), NaOtBu 1.6 g (1.61x10⁻² mol), 및 (t-Bu)₃P 0.0663 mL (2.69x10⁻⁴ mol)을 부가한 다음, 여기에 무수 톨루엔 100 mL에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 약 110 °C로 올린 후, 이 온도에서 반응 혼합물을 약 48시간동안 교반하였다.

<121> 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름을 이용해 워크-업(work-up)한 후 유기총

은 1N 염산 수용액 500 mL로 세척하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 툴루엔에 다시 용해한 다음, 이를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 1차 정제한 후 n-헥산과 메틸렌 클로라이드를 이용하여 재결정하여 화학식 1a로 표시되는 화합물 3.94g(수율: 약 80%)을 얻었다.

<122> 도 3에 화합물 1a의 $^1\text{H-NMR}$ 을 도시하였다.

<123> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 0.56-1.44(m, 30 H, 2-(CH_2)₆ CH_3), 3.91(t, 4H, 2-O CH_2 -), 7.14-8.24(m, 30H, Aromatic Protons)

<124> 도 1b는 화학식 1b로 표시되는 화합물의 합성과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 하기에서 이를 보다 상세하게 설명한다.

<125> 합성예 2: 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸)

<126> 1) 화합물 (5)의 제조

<127> 1-브로모-4-*t*-부틸벤젠 47.5 g (0.223 mol)을 무수 THF 500 mL에 녹인 후 반응 혼합물의 온도를 약 -70°C까지 냉각하였다. 이어서 반응 혼합물에 2.5M n-부틸리튬 127.4 mL(0.3185 mol)을 서서히 첨가하고 이를 약 30분간 교반한 뒤, 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 50 mL(0.245 mol) 첨가하고 약 1시간 교반하였다.

<128> 상기 반응이 종결된 후에는 반응 혼합물에 증류수 500 mL를 첨가하면 흰색의 원하는 화합물이 석출되었다. 이렇게 생성된 흰색 고체를 여과한 후, 증류수 200 mL로 세척하고 이를 감압건조하여 화합물 (5) 43g을 얻었다. 상기 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

<129> 2) 화합물 (6)의 제조

<130> 9-H-3,3-디브로모카바졸 70g(0.22 mol)을 1L 플라스크에 넣고 THF 1L를 첨가하여 녹인 후 (Boc)₂O 56.7g(0.26 mol)과 DMAP(4-dimethylaminopyridine) 3.2g(0.026 mol)을 첨가 후 상온에서 약 12시간 교반하였다.

<131> 상기 반응이 종결된 후, 반응 혼합물을 감압 농축하였고, 얻어진 잔류물에 에틸 아세테이트 1L와 물 1L를 넣어 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층은 1N HCl 1 L와 물 1L, NaHCO₃ 1L로 세척 후 감압 건조하여 화합물 (6)을 흰색의 고체로 75g 얻었다. 화합물 (6)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

<132> 3) 화합물 (7)의 제조

<133> 화합물 (5) 49g(0.188 mol)과 화합물 (6) 24g(0.055 mol)을 톨루エン 300 mL와 증류수 200 mL에 첨가하고, Pd(OAc)₂ 1.2g(5.5 mol)과 K₂CO₃ 53g을 첨가하여 70℃에서 16시간 동안 교반하였다.

<134> 상기 반응이 종결된 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 400 mL로 추출하여 감압 농축하였다. 얻어진 잔류물을 곧바로 다음 반응에 사용하였다. 여기에서 화합물 (7)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

<135> 4) 화합물 (8)의 제조

<136> 상기 과정에 따라 얻어진 잔류물에 TFA(Trifluoroacetic acid) 30 mL와 DMF 100 mL를 첨가하여 약 48시간 동안 100℃에서 교반하였다.

<137> 상기 반응이 종결된 후, 반응 혼합물을 감압 농축하여 TFA를 제거하였다. 이어서 반응 혼합물에 2N NaOH 용액 100 mL와 물 100 mL를 첨가하여 흰색의 고체 화합물을 얻고

, 이를 여과하고 에틸 아세테이트 100 mL로 세척하여 화합물 (8) 20g을 얻었다. 여기에 서 화합물 (8)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

<138> $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6, \delta)$ 1.33(m, 18 H, 2-C(CH₃)₃), 3.91(t, 4H, 2-OCH₂-), 7.20-8.75(m, 14H, Aromatic Protons), 11.3(s, 1H, -N-H of carbazole)

<139> 5) 화학식 1b로 표시되는 화합물의 제조

<140> 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 등근바닥 플라스크에 화합물 (4) 1.2g(1.6 mmol), 화합물 (8) 1.426g(3.3 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.059g(0.64x10⁻⁴ mol), NaOtBu 0.465g (4.835x10⁻³ mol), 그리고 (t-Bu)₃P 0.016g(0.81x10⁻⁴ mol) 및 무수 틀루엔 40 mL를 부가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 110°C까지 올린 다음, 이를 48 시간동안 교반하였다.

<141> 반응이 종결된 뒤 물과 쿨로로포름을 이용해 워크-업(work-up)한 후 유기층은 1N 염산 수용액 500 mL로 세척하였다. 그리고 유기용매를 모두 감압하에 제거한 후 얻어진 고체를 전개액 n-헥산과 틀루엔(3:1 부피비)을 이용하여 정제하여 화학식 1b로 표시되는 화합물 약 1.86g(수율: 약 80%)을 얻었다.

<142> 도 4에 화합물 1b의 $^1\text{H-NMR}$ 을 도시하였다.

<143> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 0.52-1.45[m, 48H, 2-(CH₂)₆CH₃]와 2-C(CH₃)₃], 3.93(t, 4H, 2-OCH₂-), 7.10-8.44(m, 42H, Aromatic Protons)

<144> 합성예 3: 화학식 1c로 표시되는 화합물

<145> 질소 가스 분위기하에서, 250 mL의 등근바닥 플라스크에 화합물 (4) 4g (5.37 mmol), N,N-디페닐아민 2.00g(11.82 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.197g(2.15 x 10⁻⁴ mol), NaOtBu

1.6g(1.61×10^{-2} mol) 및 (*t*-Bu)₃P 0.0663 mL(2.69×10^{-4} mol)을 부가하고 무수 툴루엔 100 mL를 부가하였다. 상기 반응 혼합물을 온도를 오일 배쓰를 이용하여 약 110°C까지 천천히 올린 후, 이를 48시간동안 교반하였다.

<146> 반응이 종결된 뒤, 반응 혼합물을 물과 클로로포름의 혼합용매를 이용하여 워크-업한 후 유기층은 1N 염산 수용액 500 mL로 세척하였다. 그리고 유기용매를 모두 감압하에 제거한 후 얻어진 고체를 툴루엔에 다시 녹여 실리카겔 컬럼을 이용하여 1차 정제한 후 n-헥산과 메틸렌 클로라이드를 이용하여 재결정하여 화학식 1c로 표시되는 화합물 즉, 9,10-비스(2-*n*-옥틸옥시-5-디페닐아미노페닐)안트라센 약 3.95g(수율: 약 80%)을 얻었다.

<147> ¹H-NMR(CDCl₃, δ) 0.55-1.43(m, 30 H, 2-(CH₂)₆CH₃), 4.01(t, 4H, 2-OCH₂-), 7.05-7.82(m, 34H, Aromatic Protons)

<148> 상기 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸)을 클로로벤젠에 용해시켜, 그 용액을 석영 기판 위에 스피n 코팅한 다음, 건조하여 박막을 형성하였다.

<149> 상기 과정에 따라 얻은 박막의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-VIS spectrum)과 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였고 그 결과는 도 5와 같다.

<150> 도 5를 참조하면, 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸)의 최대 UV-VIS 흡수 피크의 위치는 3개의 특성적인 피크가 거의 동일한 크기로 각각 357 nm, 377 nm와 398 nm에서 나타났으며, 최대 흡수 파장대를 여기 파장으로 하여 측정한 최대 PL 피크의 위치는 대략 442 nm에서 나타났다. 그리고 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸)과

PC8F[poly(9,9-dioctylfluorene)] 블랜드의 무게비에 따른 발광 스펙트럼을 조사하여 도 8에 나타내었다. 도 8에서 (a)는 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸) 100 %인 경우, (b)는 화학식 1b로 표시되는 화합물과 PC8F가 30:70 중량비로 혼합된 경우 (c) 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸)과 PC8F가 20:80 중량비로 혼합된 경우 (d) 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸)과 PC8F가 10:90 중량비로 혼합된 경우 (e) PC8F 100 % 박막 (석영 상부에 스판코팅됨.)에 대한 것이다.

<151> 또한, TGA(Thermogravimetric analysis)와 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 상기 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b로 표시되는 화합물(R은 옥틸)의 열적 특성을 살펴보았다. 이 때 열적 특성은 질소 가스 분위기하, 10 °C /min의 속도로 측정하였다.

<152> 상기 TGA 및 DSC 측정 결과는 도 6 및 7에 각각 나타내었다. 도 6에서, (a)는 흰 수송재료로 일반적으로 사용되고 있는 α -NPB [N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]에 대한 것이고, (b)는 화학식 1b로 표시되는 화합물에 대한 것이다. 도 6을 참조하면, α -NPB는 약 432°C 근처에서 5%의 중량 손실이 관측되었으며, 484°C 근처에서 약 50 중량%의 잔존량을 보였다.

<153> 반면, 화학식 1b로 표시되는 화합물의 경우는, 5 %의 중량 손실이 약 453 °C 근처에서 관측되며, 550°C 근처에서 약 50 중량%의 잔존량을 보이는 우수한 열적 안정성을 보였다.

<154> 한편 도 7을 참조하면, 대부분의 저분자 전계 발광 재료들에서 관찰되는 뚜렷한 녹는점을 보이는데 반하여 (심지어는 녹고나서 재냉각을 빠르게 하여도 뚜렷한 녹는점을 보이는데 반하여), 화학식 1b로 표시되는 화합물은 한번 녹고 나서(~ 287°C 근처)는 재

냉각과 재가열과정중에 어떠한 재결정화 또는 녹는 현상이 보이질 않았다. 이는 화학식 1b로 표시되는 화합물은 한 번 녹고 난 뒤 완전한 비결정질 상태가 됨을 의미한다. 또한 스픈코팅을 이용하여 박막을 제조하여 그 표면을 편광현미경을 통해 관찰을 해도 어떠한 결정영역을 그 박막에서 발견할 수 없었다.

<155> 실시예 1: 유기 전계 발광 소자의 제작

<156> ITO(indium-tin oxide)가 코팅된 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 식각제(etchant)를 이용하여 패터닝(patterning)하여 ITO 전극 패턴을 형성하고, 이를 다시 깨끗이 세정하였다. 이와 같이 세정된 결과물상에 PEDOT (poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer사의 Batron P 4083)을 약 500Å의 두께로 코팅한 후, 180°C에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 홀 주입층을 형성하였다.

<157> 상기 홀 주입층 상부에, 10:90 혼합중량비의 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b의 화합물 0.01g과 PC8F 0.09g을 클로로벤젠 4.90g에 용해하여 얻은 발광층 형성용 조성물을 상기 홀 주입층 상부에 스픈 코팅(spin coating)하고, 90°C에서 2시간동안 베이킹 처리한 뒤, 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 두께 800Å의 발광층을 형성시켰다.

<158> 이어서, 상기 고분자 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Ca와 Al을 순차적으로 증착하여 2500~3000Å 두께의 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 Ca와 Al 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였

다. 이와 같이 제작된 EL 소자는 단층형 소자로서, 이의 개략적인 구조는 도 9에 도시된 바와 같으며, 발광면적은 6 mm^2 이었다.

<159> 실시예 2: 유기 전계 발광 소자의 제작

<160> 발광층 형성시, 10:90 혼합중량비 대신 20:80 혼합중량비의 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b의 화합물 0.02g과 PC8F 0.08g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 EL 소자를 완성하였다.

<161> 실시예 3: 유기 전계 발광 소자의 제작

<162> 발광층 형성시, 10:90 혼합중량비 대신 30:70 혼합중량비의 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b의 화합물 0.03g과 PC8F 0.07g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 EL 소자를 완성하였다.

<163> 실시예 4: 유기 전계 발광 소자의 제작

<164> 발광층 형성시, 10:90 혼합중량비의 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b의 화합물과 PC8F 대신 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b의 화합물 0.1g 만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 EL 소자를 완성하였다.

<165> 비교예 1: 유기 전계 발광 소자의 제작

<166> 발광층 형성시, 10:90 혼합중량비의 합성예 2에 따라 제조된 화학식 1b의 화합물과 PC8F 대신 PC8F 0.1g만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 EL 소자를 완성하였다.

<167> 상기 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 색좌표 특성과 EL(electroluminescence) 특성을 평가하였고, 그 평가 결과를 하기 도 10-12에 각각 나

타내었다. 여기에서 EL 특성 평가시, 구동전압으로서 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다.

<168> 상기 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제작된 전계 발광 소자들은 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 보였다. 그리고 각 소자의 구동전압은 약 5.5~7.5 V에서 시작되었고, 최대 휘도는 713~5392 cd/m² 이었으며, 최대 양자효율은 0.34~1.66 cd/A이었다. 또한, 상기 전계 발광 소자들은 모두 수 차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류밀도 특성을 그대로 유지하는 안정성을 보였다.

<169> 상기 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제작된 유기 EL 소자의 전계 발광 특성을 요약하여 하기 표 1에 나타내었다.

<170> 【표 1】

구분	PC8F의 함량 (중량%)	화학식 1b로 표시되는 화합물의 함량 (중량%)				
		100 (비교예 1)	10 (실시예 1)	20 (실시예 2)	30 (실시예 3)	100 (실시예 4)
최고효율 (cd/A)	0.34	1.68	1.77	1.54	1.66	
최고휘도 (cd/m ²)	713	1382	2170	2508	5392	
효율(cd/A) @100 cd/m ²	0.28	1.53	1.53	1.28	1.6	

<171> 상기 표 1로부터, 발광층에 화학식 1b로 표시되는 화합물을 단독으로 사용한 경우가 효율 및 휘도 특성이 가장 우수하게 나타났으며, 화학식 1b로 표시되는 화합물을 청색 고분자인 PC8F에 10 중량%만 혼합하여도 PC8F를 단독으로 사용하여 발광층을 형성한 경우와 비교하여 최대 효율은 약 5배, 100 nit에서의 효율은 약 6배로 현저하게 개선되었다.

【발명의 효과】

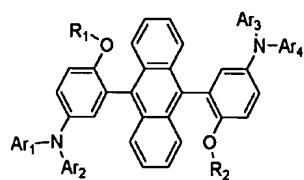
<172> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 디페닐안트라센 유도체는 디페닐안트라센 단위를 중심구조로 하고 상기 디페닐안트라센 단위의 페닐에 알록시기와 치환 또는 비치환된 아미노기가 도입된 구조를 갖는 청색 발광 화합물로서, 열적 안정성과 결정 안정성이 우수하고 정제하기 쉬우며 가용성 용매를 이용하여 박막을 형성하기가 용이하다. 그리고 상기 청색 발광 화합물을 이용하면 휘도, 구동전압 및 발광 효율 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

【특허 청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 디페닐안트라센 유도체:

<화학식 1>



상기식중, R_1 과 R_2 는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-Si(R)(R')(R'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

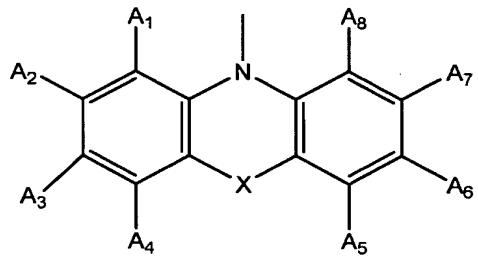
Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-Si(R)(R')(R'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 Ar_1 과 Ar_2 , Ar_3 와 Ar_4 는 서로 연결될 수 있고,

R, R' 및 R"은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 $-N(Ar_1)(Ar_2)$ 또는 $-N(Ar_3)(Ar_4)$ 는 서로 독립적으로 화학식 2로 표시되는 그룹인 것을 특징으로 하는 디페닐안트라센 유도체:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, X는 $-(CH_2)_n-$ 여기서 n은 0~2의 정수이고, $-C(R_3)(R_4)-$, $-CH=CH-$, $-S-$, $-O-$ 또는 $-Si(R_3)(R_4)-$ 이고,

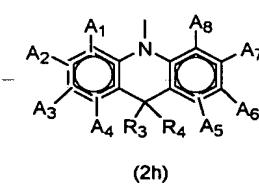
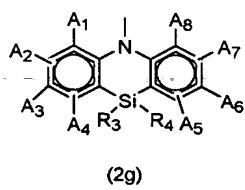
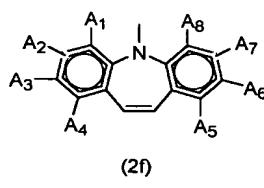
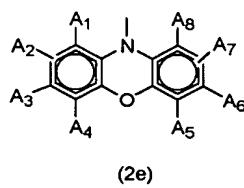
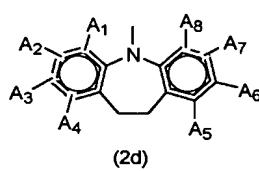
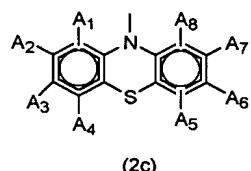
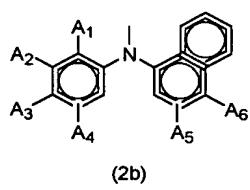
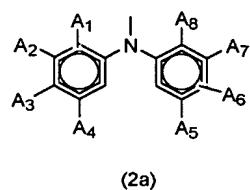
A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , A_6 , A_7 , A_8 , R_3 및 R_4 는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-Si(R)(R')(R'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 A_1 과 A_2 , A_2 와 A_3 , A_3 과 A_4 , A_5 와 A_6 , A_6 과 A_7 , A_7 과 A_8 은 서로 연결될 수 있고,

R, R' 및 R"은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 그룹이 그룹 (2a) 내지 (2h) 중의 하나인 것을 특징으로 하는 디페닐안트라센 유도체:



상기식중, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, R₃ 및 R₄는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, -Si(R)(R')(R''), 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴

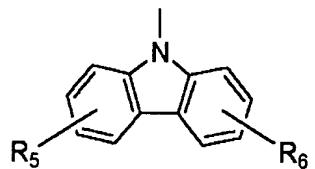
기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 A_1 과 A_2 , A_2 와 A_3 , A_3 과 A_4 , A_5 와 A_6 , A_6 과 A_7 , A_7 과 A_8 은 서로 연결될 수 있고, R , R' 및 R'' 은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 $-N(Ar_1)(Ar_2)$ 또는 $-N(Ar_3)(Ar_4)$ 는 서로 독립적으로 화학식 3으로 표시되는 그룹인 것을 특징으로 하는 디페닐안트라센 유도체:

<화학식 3>



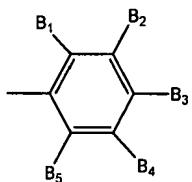
상기식중, R_5 및 R_6 은 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, $-Si(R)(R')(R'')$, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, $-N(R)(R')$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R, R' 및 R"은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 화학식 3에서 R₅ 및 R₆은 하기 화학식 4로 표시되는 그룹인 것을 특징으로 하는 디페닐안트라센 유도체:

<화학식 4>



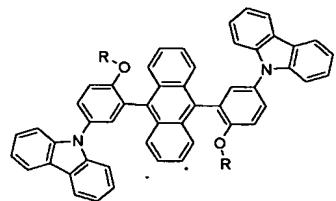
상기식중, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅는 서로에 관계없이 수소; 탄소수 1~20의 선형 또는 분지형 알킬기; 탄소수 5~20의 사이클로알킬기; 탄소수 5~20의 아릴기; 및 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 할로겐화된 알킬기, -Si(R)(R')(R"), 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤테로아릴기, -N(R)(R')중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 탄소수 5~20의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R, R' 및 R"은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 4~10의 헤�테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

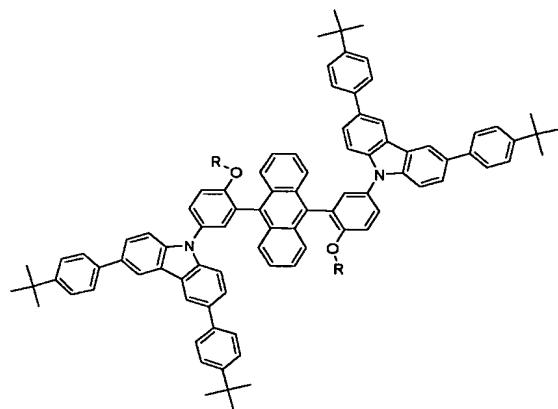
【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 화학식 1a 내지 1c로 표시되는 화합물중의 하나인 것을 특징으로 하는 디페닐안트라센 유도체:

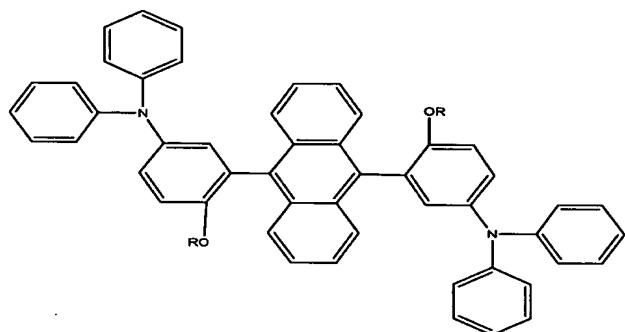
<화학식 1a>



<화학식 1b>



<화학식 1c>



상기식중, R은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

【청구항 7】

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,
상기 유기막이 제1항 내지 제6항중 어느 한 항의 디페닐안트라센 유도체를 포함하
는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 흘 주입층 또는 흘 수송층인 것을 특징으
로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 9】

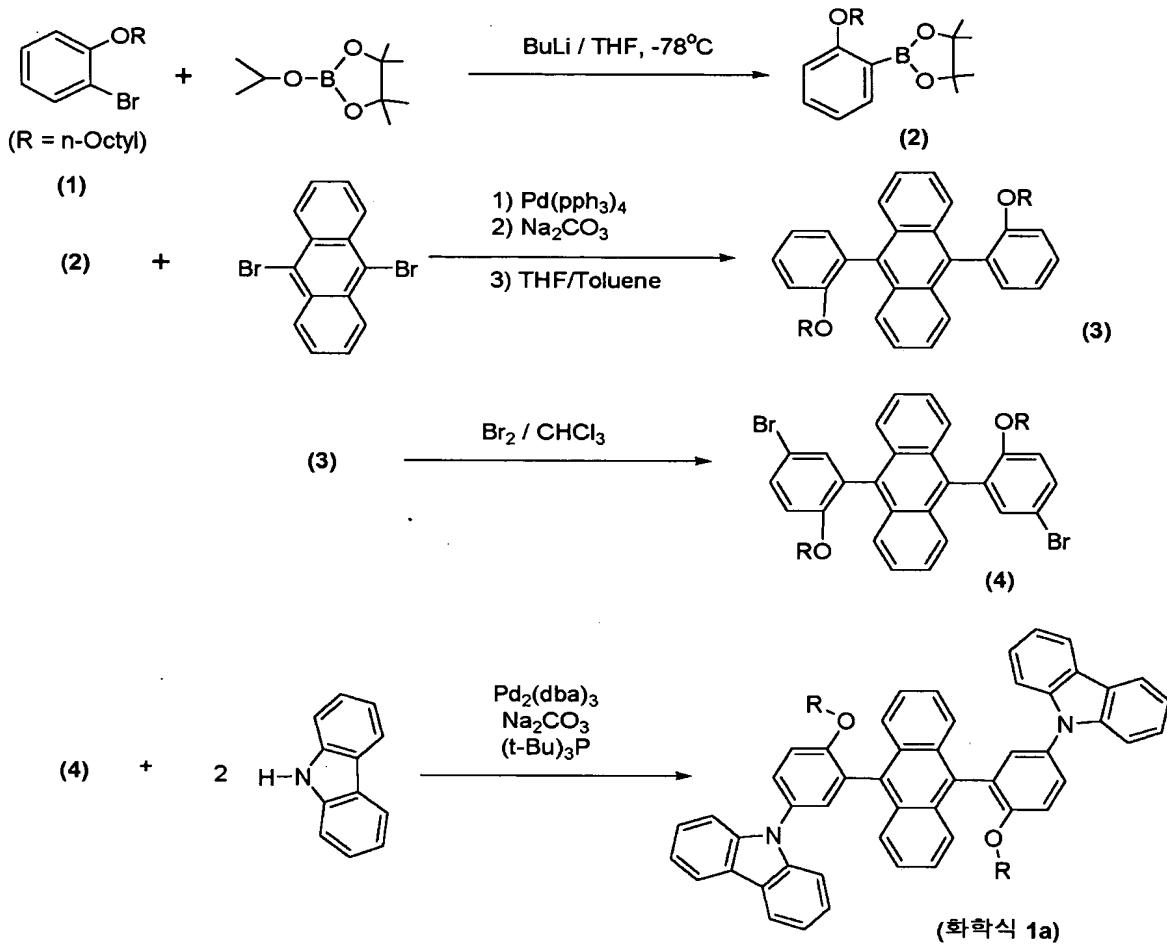
제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층이고,
상기 발광층이 디페닐안트라센 유도체 0.1 내지 99.9 중량%와, 제3의 발광층 형성
재료 99.9 내지 0.1 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 10】

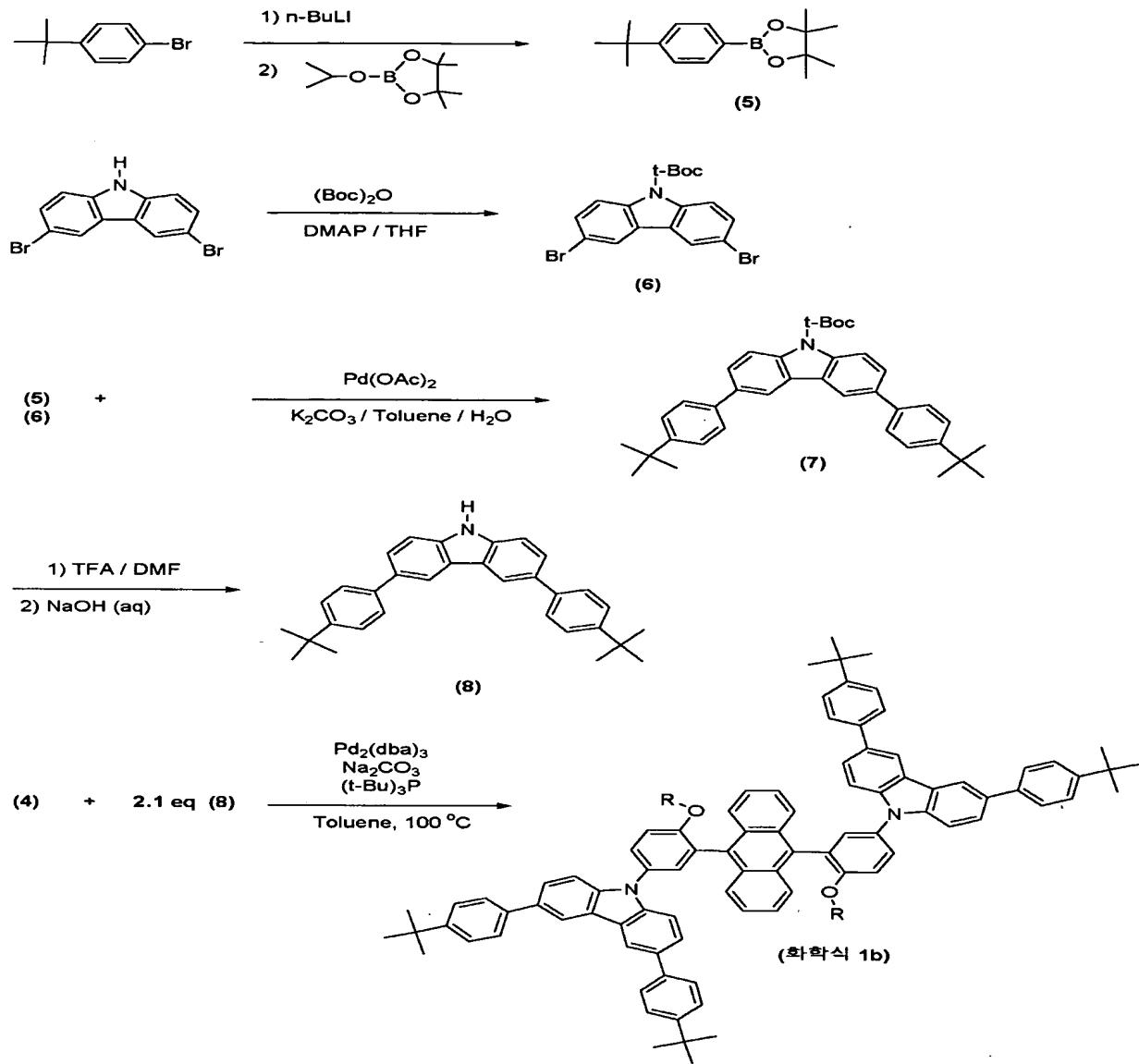
제 9항에 있어서 제 3의 발광층 형성 재료가,
폴리(9,9-디옥틸플루오렌)(PC8F), 폴리(p-페닐렌), MEHPPV
(2-Methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene)로 이루어진 군으로부터 선택
된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【도면】

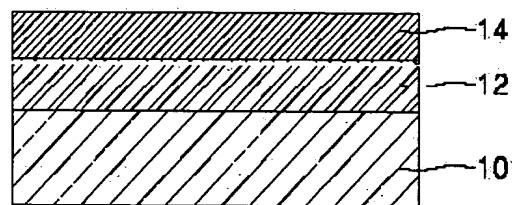
【도 1a】



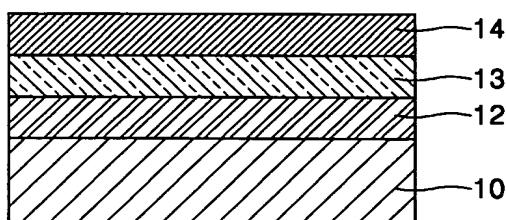
【도 1b】



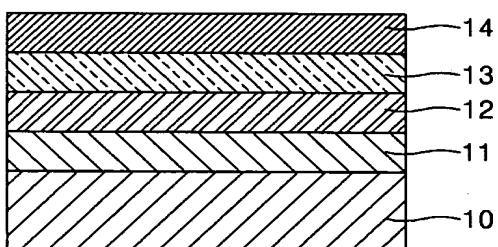
【도 2a】



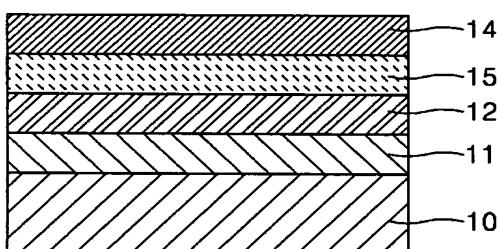
【도 2b】



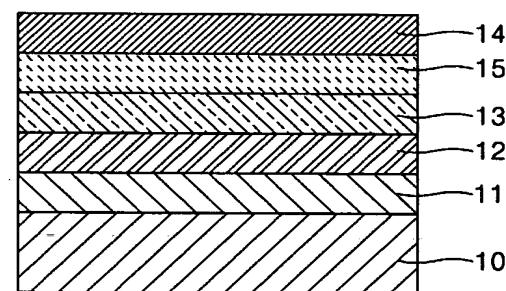
【도 2c】



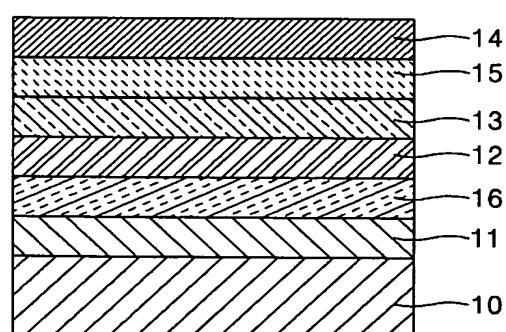
【도 2d】



【도 2e】



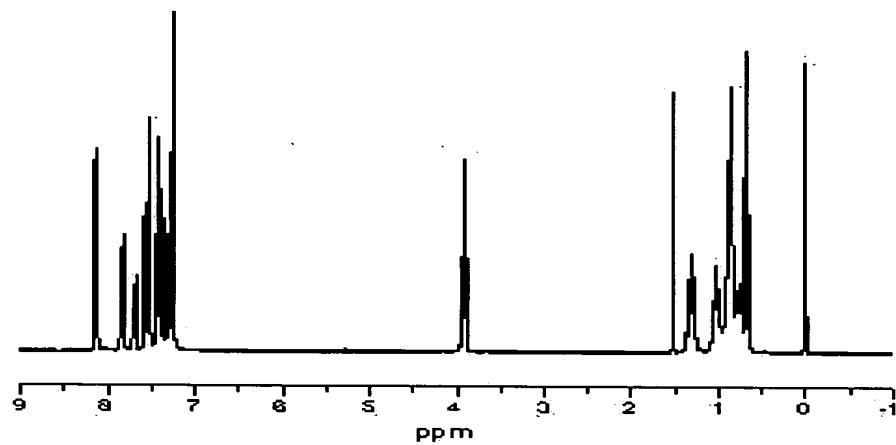
【도 2f】



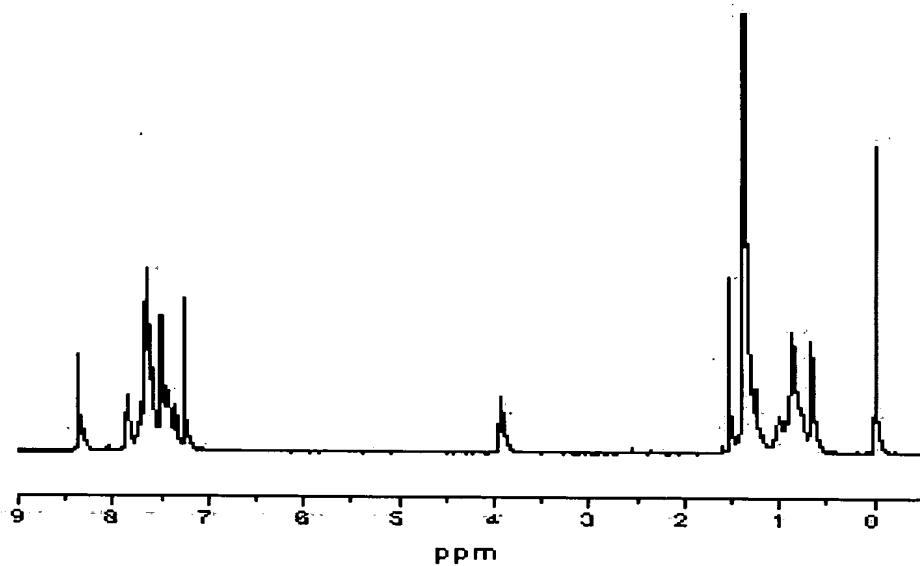
1020030000049

출력 일자: 2003/1/16

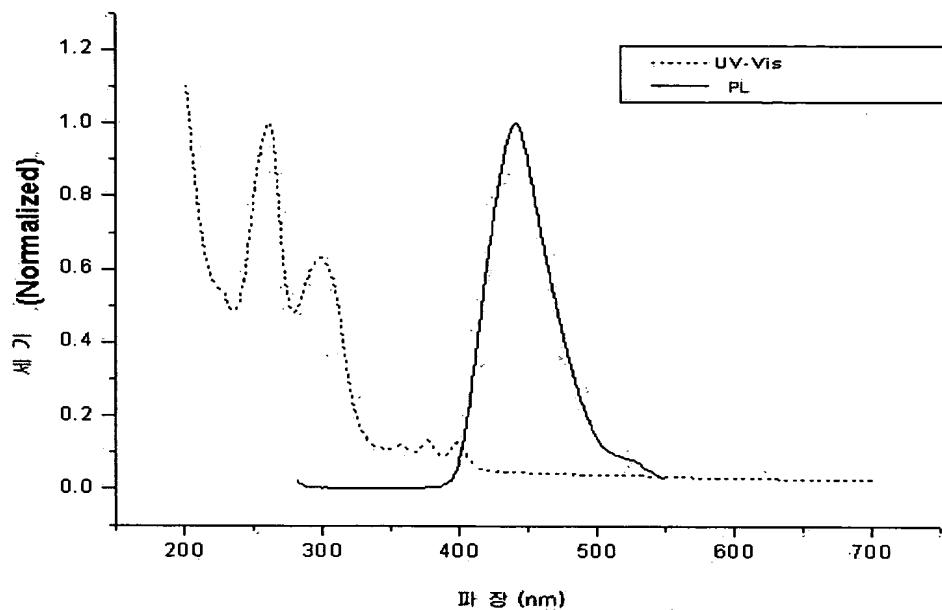
【도 3】



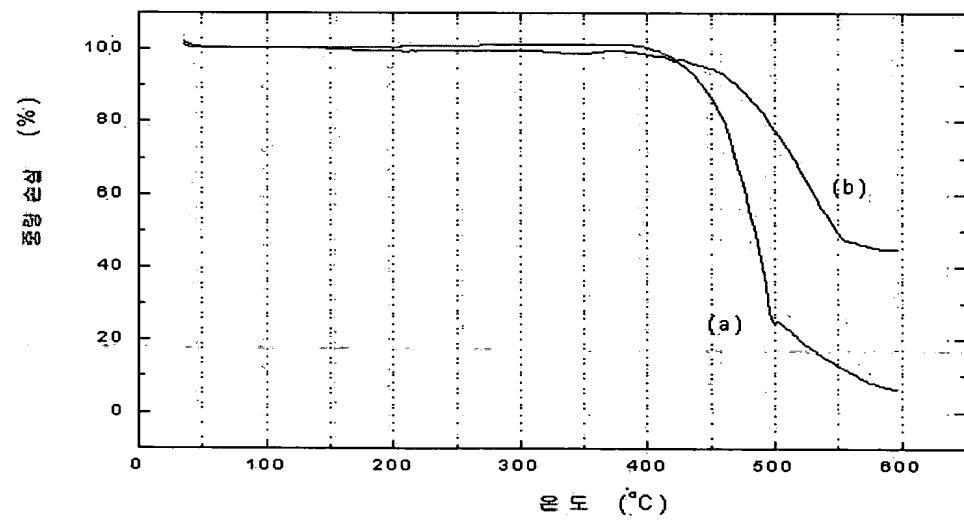
【도 4】



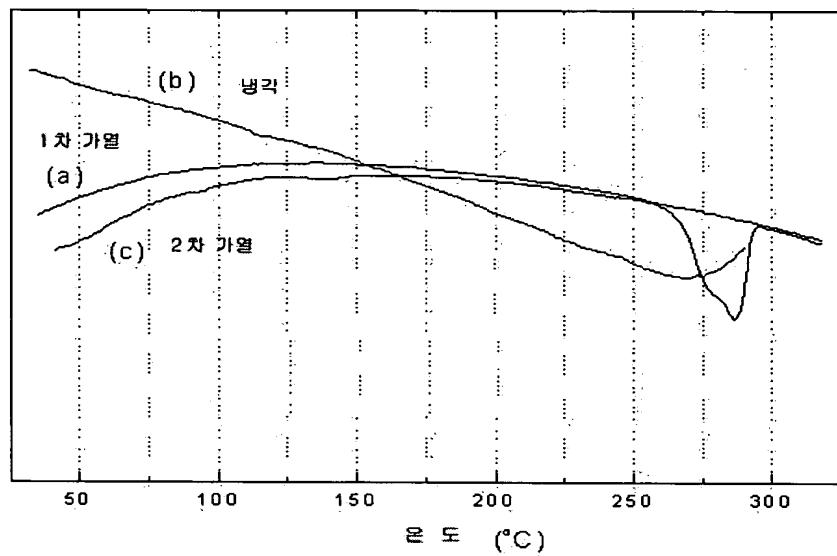
【도 5】



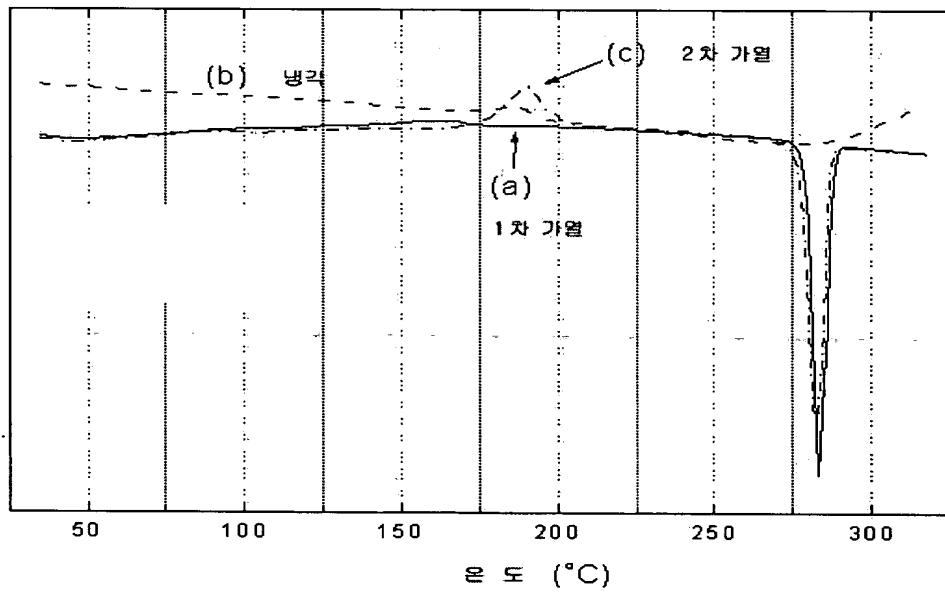
【도 6】



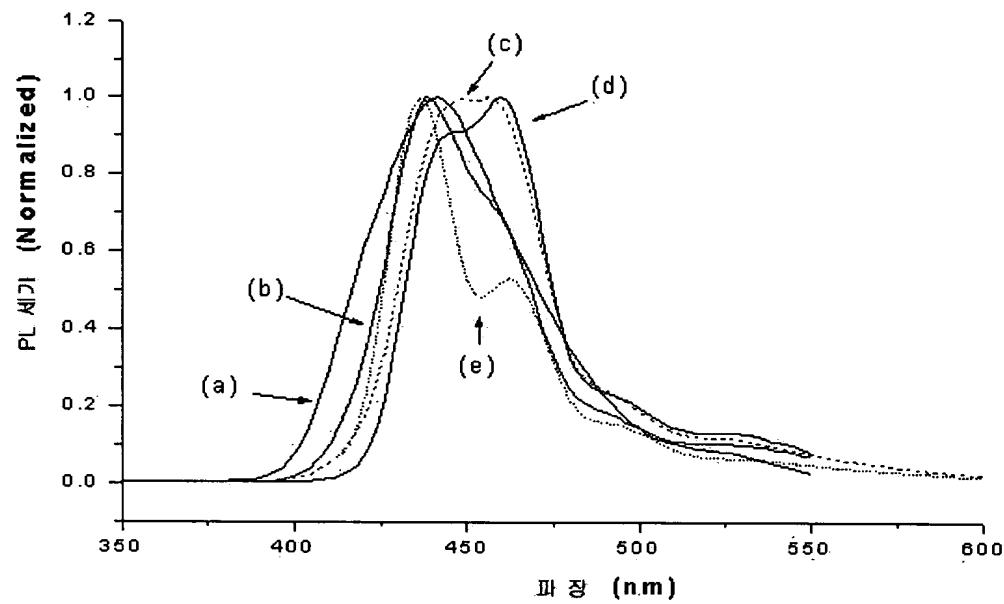
【도 7a】



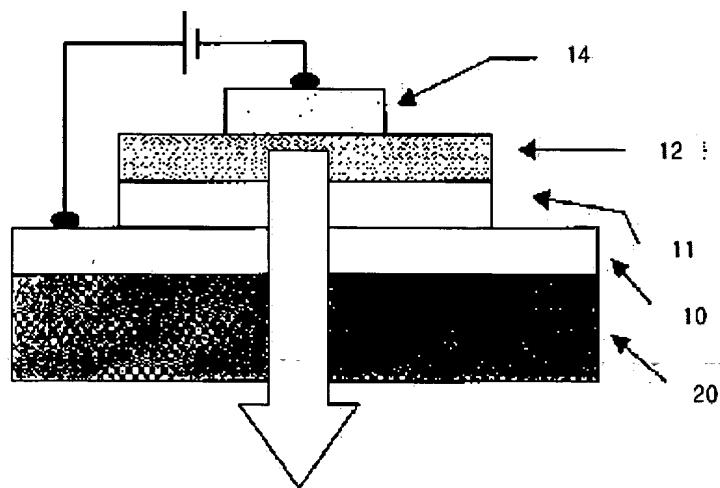
【도 7b】



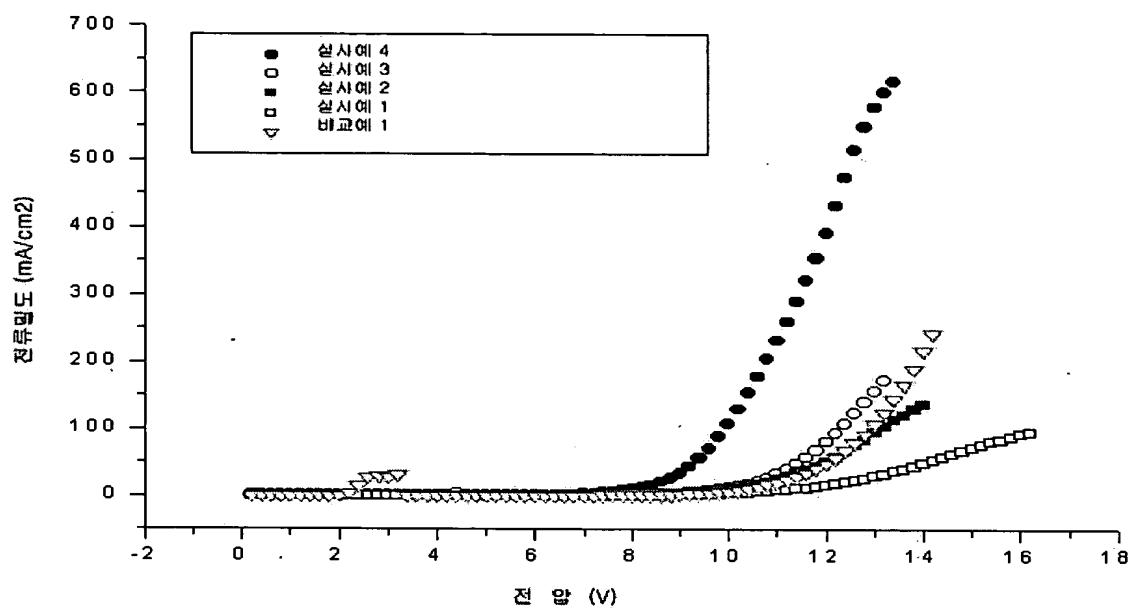
【도 8】



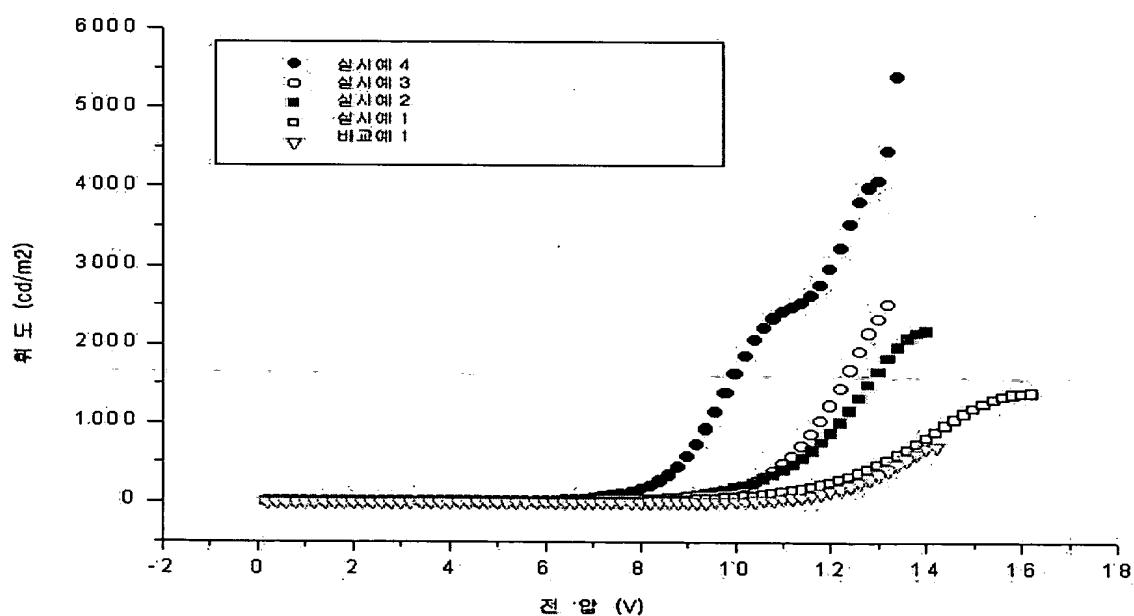
【도 9】



【도 10】



【도 11】



【도 12】

